

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/000747 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 15/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006487

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2003 (18.06.2003)

(25) Elnreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 116.5 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: SÄLZLE, Erich [DE/DE]; Nadistrasse 65, 80809 München (DE). SÄLZLE, Marcus [DE/DE]; Nadistrasse 65, 80809 München (DE).

(74) Anwalt: WIBBELMANN, Jobst; WUESTHOFF & WUESTHOFF, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REDUCING AND CONTROLLING HEXAFLUOROSILICATE CONCENTRATION DURING THE POLISHING OF GLASS OBJECTS IN A POLISHING BATH CONTAINING SULPHURIC ACID AND HYDROFLUORIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG UND KONTROLLE DER HEXAFLUOROSILICAT-KONZENTRATION BEIM POLIEREN VON GLASGEGENSTÄNDEN IN EINEM SCHWEFELSÄURE UND FLUSSSÄURE ENTHALTENDEN POLIERBAD

(57) Abstract: The invention relates to a method for reducing and controlling the concentration of hexafluorosilicate ions arising when glass objects are polished in a polishing bath containing sulphuric acid and hydrofluoric acid. Potassium fluoride, potassium sulphate, sodium fluoride, sodium sulphate or aluminium sulphate is added to the polishing bath or sulphuric acid rinsing bath in quantities such that a drop in the concentration of fluoride ions below the optimum working range is avoided.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung und Kontrolle der beim Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad entstehenden Hexafluorosilicationen-Konzentration, wobei dem Polierbad oder dem Schwefelsäurewaschbad Kaliumfluorid, Kaliumsulfat, Natriumfluorid, Natriumsulfat oder Aluminiumsulfat in solcher Menge zugesetzt wird, dass ein Abfall der Fluoridionen-Konzentration unter den optimalen Arbeitsbereich vermieden wird.

WO 2004/000747 A1

Verfahren zur Verminderung und Kontrolle der Hexafluorosilicat-Konzentration beim Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung und Kontrolle der beim Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad entstehenden Hexafluorosilicationen-Konzentration, wobei dem Polierbad oder dem Schwefelsäurewaschbad Kaliumfluorid, Kaliumsulfat, Natriumfluorid, Natriumsulfat oder
10 Aluminiumsulfat in solcher Menge zugesetzt wird, dass ein Abfall der Fluoridionen-Konzentration unter den optimalen Arbeitsbereich vermieden wird.

Es ist bekannt, Glasgegenstände auf chemischem Weg zu polieren, wobei ein Polierbad verwendet wird, das Schwefelsäure und Flußsäure enthält. Auf der Glasoberfläche bildet sich
15 aufgrund der beim Säure-Polieren stattfindenden Reaktion mit den Glasbestandteilen ein Salzbelag, der im Wesentlichen aus Sulfaten, Fluoriden und Siliciumfluoriden der in den Gläsern enthaltenen Kationen besteht. Dieser Salzbelag muss anschließend durch einen Waschvorgang entfernt werden, um den weiteren Polierverlauf nicht zu behindern.

20 Üblicherweise werden die Gläser in ein Säurepolierbad getaucht, das ca. 45-60 % Schwefelsäure und 2,5-5 % Flußsäure enthält, und der sich auf der Oberfläche bildende Salzbelag wird anschließend in einem Wasserbad oder bevorzugt in einem Schwefelsäurewaschbad von den Schliffen und der blanken Glasoberfläche abgewaschen.

25 Da beispielsweise die Schliffe am Anfang eines Polierprozesses in der Regel sehr rauh sind, müssen anfangs sehr kurze Tauchzeiten im Bereich von beispielsweise 5-15 Sekunden im Polierbad gewählt werden, die sich nach jedem Tauchvorgang mit anschließendem Abwaschen des Salzbelags verlängern können.

30 Somit sind für einen vollständigen Poliervorgang von Glasgegenständen eine große Anzahl von Wechselbehandlungen in dem Polierbad und im Waschbad notwendig, was sich auf die Effizienz des Verfahrens auswirkt. Die Wirtschaftlichkeit solcher Polierverfahren wird auch durch hohen Säureverbrauch, insbesondere der Flußsäure, wie auch durch geringe Abtragsgeschwindigkeit, d. h. lange Polierzeiten, und kurze Arbeitsfähigkeit des Polierbads bis zur
35 notwendigen Erneuerung oder Auffrischung des Polierbads, belastet.

Aus der EP 0 106 301 ist es bekannt, das Polierbad mit nicht oxidierenden Säuren zu versetzen, die stärkere Säuren als Flußsäure darstellen, wie beispielsweise Weinsäure, um die Effizienz des Poliervorgangs zu erhöhen. Dies geschieht insbesondere darüber, dass die Konzentration an Fluoridionen und gegebenenfalls an Sulfationen im Polierbad durch gehemmte Dissoziation der entsprechenden Säuren gering gehalten wird. Dabei kann die Dissoziation der Flußsäure bei Beibehaltung der HF-Konzentration soweit abgesenkt werden, dass die mögliche Verweilzeit des Glases im Polierbad verdoppelt bis verdreifacht werden kann. Wählt man zur Steuerung der HF-Ionenkonzentration anstelle von Weinsäure z. B. Oxalsäure, dann wird nicht nur die HF-Ionenkonzentration gesteuert, sondern auch die Sulfationenkonzentration, da die Dissoziationskonstante der Oxalsäure höher ist als die der zweiten Stufe der Schwefelsäure. Der Spielraum für die Verwendung von Oxalsäure wird durch diesen Sachverhalt bei der Polierung verschiedener Glaskompositionen eingeschränkt. Die Verwendung von beispielsweise Phosphorsäure und anderen stärker dissoziierten Säuren als Flußsäure war aufgrund der schwierigen und zeitraubenden analytischen Erfassung nicht möglich.

Während des Poliervorgangs entstehen durch die Auflösung der Glasoberfläche erhebliche Mengen an Siliciumtetrafluorid (SiF_4), das durch die im Überschuss vorhandene Flußsäure zunächst als Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) im Polierbad gelöst wird und geringfügig durch die bei der gleichzeitigen Umwandlung der im Glas enthaltenden Alkalien (Kalium 7-13 % und Natrium 3-5 %) als Kalium- (K_2SiF_6) oder Natriumhexafluorosilicat (Na_2SiF_6) gefällt wird.

Das überschüssige Siliciumtetrafluorid entzieht dem Polierbad Flußsäure unter Bildung von Hexafluorokieselsäure und wird sowohl im Polierbad als auch im Waschbad gelöst und reichert sich im Laufe mehrerer Polierzyklen in den Bädern an. Da die Hexafluorokieselsäure stärker dissoziiert ist als die Flußsäure, wird der Fluoridionen-Anteil bei längerer Benützung der Bäder soweit zurückgedrängt, dass ein homogener Angriff auf der Glasoberfläche nicht mehr stattfindet. Da der Fluorwasserstoffsäureanteil nicht mehr erhöht werden kann, nimmt die Poliergeschwindigkeit im Laufe einer Schicht erheblich ab.

Da in den letzten Jahren immer mehr zinkhaltige Bleikristallgläser hergestellt wurden, wurde eine weitere beachtliche Herabsetzung der Poliergeschwindigkeit beobachtet. Mit dem im Bad gelösten Zinkanteil wächst gleichzeitig der Hexafluorosilicationen-Anteil, da Zinkhexafluorosilicat in den Bädern sehr gut löslich ist. Der Fluoridionen-Anteil wird dadurch zurückgedrängt und damit auch die Poliergeschwindigkeit.

Der Anreicherung des Hexafluorosilicats ist unter anderem auch stark abhängig vom Anteil der Oberfläche im Verhältnis zum Polierbadvolumen, der Absauggeschwindigkeit und dem Unterdruck über den Polierbad- und den Waschbadoberflächen.

- 5 Nach etwa acht Stunden Arbeitszeit muss der Poliervorgang nach dem Stand der Technik üblicherweise wegen der starken Anreicherung von Salzen und des Hexafluorosilicats unterbrochen werden, damit das bei der Polierbadtemperatur noch nicht abgeschiedene Kalium- bzw. Natriumhexafluorosilicat nach dem Abkühlen ausgeschieden wird.
- 10 Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Verminderung und Kontrolle der Hexafluorokieselsäure-Konzentration beim Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad, das eine hohe Abtragsgeschwindigkeit aufweist, während die Arbeitsfähigkeit des Polierbads verlängert wird. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, die Leistungsfähigkeit des Polierbads und des Schwefelsäurewaschbads zu steigern, während der Verbrauch an Schwefelsäure und
- 15 Flußsäure und spezielle Reinigungsmaßnahmen so gering wie möglich gehalten werden sollen. Das erfindungsgemäße Verfahren soll sich insbesondere auch zum Polieren von zink- oder magnesiumhaltigen Gläsern eignen.
- 20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Polierbad und/oder das Schwefelsäurewaschbad mit Kalium- oder Natriumfluorid und/oder Kalium- oder Natriumsulfat oder Aluminiumsulfat versetzt wird. Durch Zugabe dieser Salze wird die während des Polierprozesses gebildete Hexafluorokieselsäure bzw. das Zinkhexafluorosilicat ausgefällt respektive durch die gezielte Ausfällung wird deren Konzentration konstant gehalten.
- 25 Die vorliegende Erfindung beruht auf dem Befund, dass die gelöste und unkontrolliert angereicherte Hexafluorokieselsäure bzw. das gelöste Zinkhexafluorosilicat den Grund für die unkontrollierte Verminderung der Dissoziation der Flußsäure und somit auch für das Verlassen des optimalen Konzentrationsbereichs darstellen, in dem die Löslichkeit der sich bildenden Fluoride nicht mehr gegeben ist. Dies manifestiert sich in einer Verminderung der
- 30 Reaktionsgeschwindigkeit des Prozessablaufs. Die Anreicherung des Hexafluorosilicats während einer Schicht erfolgt unkontrolliert und kann daher nur mit kontinuierlich verlängerten Polierzeiten und zusätzlichen Flußsäurezugaben per Charge bis zum Ende der Schicht begegnet werden. Bisher war nur bekannt, dass sich kaliumhaltige Gläser leichter polieren lassen, und dass bei einem frisch angesetzten Polierbad der Polierprozess ca. 17 Minuten
- 35 und später bei einem voll benutzten Polierbad ganze 45 bis 55 Minuten beträgt. Bevor Zink den Eingang in die Glaskompositionen gefunden hat, konnte durch die räumliche Gestaltung

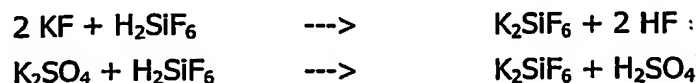
der Polieranlagen, dem Verhältnis des Badvolumens zur Oberfläche, der Bewegung der Gläser in den Polier- und Waschbädern, der Temperaturwahl, sowie der Abluftmenge und somit des Unterdrucks über der Badoberfläche das Gleichgewicht zwischen der Abdampfung des Siliciumtetrafluorids und somit des gelösten Hexafluorosilicats gesteuert werden.

5 Zusätzlich wurden die Chargengrößen bei gleicher Absaugleistung aufgrund konstruktiver Maßnahmen nahezu verdoppelt. Da die Dissoziation der Hexafluorokieselsäure größer ist als die Dissoziation der Flußsäure, wird mit Ansteigen der Hexafluorosilicat-Ionenkonzentration der Anteil des Fluoridions soweit herabgesetzt, dass ein homogener Angriff der Fluoridionen, vor allem auf den geschliffenen Oberflächen, nicht mehr möglich ist. Es entstehen unlösliche
10 Salzverbindungen, die zur Zerstörung der Schliffe führen. Die Steuerung des Fluoridions mit Weinsäure und somit des Angriffs des Glases wird von der ansteigenden Konzentration der Hexafluorosilicationen aufgrund des anwachsenden Zinkionen-Anteils überlagert und somit unmöglich gemacht. In der Industrie werden im wesentlichen zwei Typen von Poliermaschinen bzw. Polieranlagen verwendet, nämlich das geschlossene Trommelverfahren und das
15 offene Korbtauchverfahren. Durch den höheren Anteil von gelöster Hexafluorokieselsäure in der geschlossenen Trommelmaschine war die Steuerung des Polierprozesses mit Weinsäure auch ohne den Zinkanteil in der Glaskombination nicht möglich.

Gemäß der erfindungsgemäßen Lösung wird Hexafluorokieselsäure, die aus Siliciumtetrafluorid, das sich während des Polierprozesses im Polierbad bildet, und erheblichen Mengen an Flußsäure gebildet wird, laufend oder periodisch aus der Lösung entfernt, indem sie durch
20 Zugabe der Metallfluoride oder Metallsulfate ausgefällt wird.

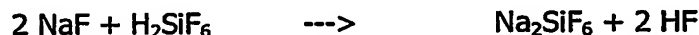
Grundsätzlich eignen sich für das Verfahren der Erfindung solche Metallsalze, die als Metallhexafluorosilicat im Polierbad und/oder im Schwefelsäurewaschbad nur schwer löslich sind, d. h. eine Ausfällung bewirken. Dazu gehören Kaliumfluorid, Kaliumsulfat, Natriumfluorid, Natriumsulfat und Aluminiumsulfat. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Metallsalze eingesetzt werden. Zu beachten ist, dass die Konzentration der Hexafluorokieselsäure soweit reduziert werden muss, dass die Steuerwirkung der gegebenenfalls eingesetzten
25 Weinsäure nicht beeinträchtigt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Weinsäure durchgeführt werden.

Die Hexafluorokieselsäure, die sich während des Polierprozesses bildet, wird bevorzugt durch Zugabe von Kaliumfluorid, bzw. Kaliumsulfat, als Kaliumhexafluorosilicat ausgefällt.



Ein Vorteil der Erfindung liegt darin, dass durch die Ausfällung der Hexafluorokieselsäure mit Hilfe von Kaliumfluorid bzw. Kaliumsulfat der ursprüngliche Zustand des Polierbads resp. des Schwefelsäurewaschbads, d. h. beispielsweise wie beim Start mit einem frischen Polierbades, permanent erhalten werden kann. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Bäder maßgeblich verbessert.

Eine Fällung der Hexafluorokieselsäure mit Hilfe von Natriumfluorid, Natriumsulfat bzw. Aluminiumsulfat ist etwas aufwendiger, da der größte Anteil der für das Verfahren notwendigen Flußsäure mitgefällt wird, wenn nicht vor der Fällung eine exakte Bestimmung des Hexafluorokieselsäureions erfolgt. Andererseits weist die Fällung mit Aluminiumsulfat den Vorteil auf, dass das entstehende $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ sehr viel unlöslicher ist als K_2SiF_6 . Das Natriumion, bzw. Kaliumion, das sich während des Polierprozesses bildet, wird ebenfalls durch die gelöste Hexafluorokieselsäure als Natriumhexafluorosilicat bzw. als Kaliumhexafluorosilicat ausgefällt.



Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass bei Abwesenheit von Hexafluorokieselsäure im Polierbad der Fluoridanteil im Polierbad wesentlich geringer sein kann, der Glasabtrag kann dann besser gesteuert werden und somit bei besserer Oberflächenqualität des Glases geringer sein.

Üblicherweise werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Polierbad oder dem Schwefelsäurewaschbad 2 bis 10 g, bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Metallfluorid oder 3 bis 15 g, bevorzugt 5 bis 8 g Metallsulfat pro Liter Polierbad oder Schwefelsäurewaschbad bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern zugesetzt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden einem 45 bis 65 Gew.-% Schwefelsäure und 0,8 bis 3,6 Gew.-% Flußsäure enthaltendem Polierbad pro Liter Polierbad 2 bis 10 g Metallfluorid oder 3 bis 15 g Metallsulfat zugesetzt, bevorzugt 2 bis 5 g Metallfluorid oder 5 bis 8 g Metallsulfat, besonders bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Kaliumfluorid. Wie bereits vorstehend ausgeführt, können Metallfluoride und Metallsulfate auch gleichzeitig verwendet werden. Die angegebenen Werte für die bevorzugten Mengenangaben beziehen sich auf bestimmte Korbgrößen und damit Chargengrößen (schwanken zwischen 150 bis 500 Gläser). Solch eine Korbgröße fasst z. B. etwa 200 Sektkgläser mit langen Stielen oder etwa 500 Whiskey-Gläser, und benötigt ein Säurepoliervolumen von etwa 1000 bis 1300 l Poliersäure. Die Übertragung auf andere Korb-Chargengrößen ist dem Fachmann geläufig.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass bei niedrigem Flußsäuregehalt die Anzahl der Wechselbehandlungen zwischen Polierbad und Waschbad wesentlich reduziert werden kann. Dadurch kann zum einen der Säureverbrauch wesentlich verringert werden, und zum anderen kann der Gesamtablauf des Poliervorgangs deutlich verkürzt werden. Die Anzahl der Wechselbehandlungen nach dem Vorprogramm (drei spezielle Wechsel) kann von 6 bis 8 Wechsel auf 1 bis 4 Wechsel reduziert werden.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Flußsäurekonzentration für die meisten Glaskompositionen im Polierbad von 3-5 % auf 1-3 % gesenkt werden kann. Zudem wird durch die niedrigere Flußsäurekonzentration die Abdampfung der Flußsäure erheblich verringert und somit ebenfalls der Säureverbrauch nochmals zusätzlich verringert.

Desweiteren liegt ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass durch den in Abwesenheit von störenden Hexafluorosilicationen besser zu steuernden Flußsäureangriff die Polierung des Schliffs schneller erzeugt werden kann, und dass somit der gesamte Glasabtrag von ca. 5-6 % auf 3-5 % bei besserer Oberflächenqualität gesenkt werden. Durch Verwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung können effizient und kostengünstig optimale Polierergebnisse erzielt werden.

Durch die vorstehend beschriebenen Vorteile wird der Gesamtsäureverbrauch um ca. 20-25 % gesenkt und der Polierprozess um ca. 30-50 % verkürzt. Wenn die Fällung des Hexafluorosilications während des Polierprozesses vorgenommen wird, entsteht das Kaliumhexafluorosilicat zusammen mit dem unlöslichen Bleisulfat und muss zusammen abgetrennt und entsorgt werden.

Bevorzugt wird die Hexafluorokieselsäure im Polierbad mit Kaliumfluorid und im Schwefelsäurewaschbad mit Kaliumsulfat neutralisiert. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass durch den Einsatz von Kaliumfluorid mehr als ein Drittel der für den Polierprozess notwendigen Flußsäure über das feste, in Schwefelsäure gelöste Kaliumfluorid eingebracht wird. Dies erfolgt dabei ohne den Schwefelsäure-verbrauchenden Eintrag von 25-30 % Wasser bei Verwendung von 70-75 %-iger Flußsäure in das Polierbad. Analog dazu besteht die Möglichkeit, mit der Fällung dem Schwefelsäurewaschbad die benötigte Schwefelsäure über Kaliumsulfat oder Aluminiumsulfat zuzuführen.

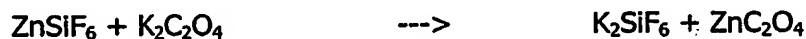
Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die Zugabe der Metallsalze, insbesondere Kaliumsulfat oder Kaliumfluorid, auch nach dem Poliervorgang in einem Ruheschritt im Arbeitsbehälter, Absetzbehälter oder Vorratsbehälter erfolgen. Der Arbeitsbehälter ist der Reaktionsbehälter für den Polierprozess oder der Arbeitsbehälter für das Schwefelsäurewaschbad in den Polieranlagen. Neben den Arbeitsbehältern in den Polieranlagen sind bei fast allen Korbtauch- und Trommelanlagen zusätzliche Absetzbehälter für die Poliersäure und das Schwefelsäurewaschbad zur Sedimentation der schwebenden Bleisulfatsalze oder sonstiger unlöslicher Salze und nach Abkühlen für die Ausscheidung eines Teils der gelösten Salze vorgesehen. Wird nach Beendigung des Poliervorgangs sowohl das Polierbad als auch das Schwefelsäurewaschbad von den schwebenden Salzen durch Sedimentation befreit, und die klaren Lösungen von den abgesetzten Salzen abgetrennt, kann die Neutralisation mit Kaliumfluorid in separaten Absetzbehältern erfolgen, und das Kaliumhexafluorosilicat sehr rein gewonnen und als wertvolles Salz an die Email- bzw. an die Holzschutzmittelindustrie abgegeben werden. Die Neutralisation kann auch während der Ruhephase in den Bädern oder in den Absetzbehältern erfolgen. Hierzu muss nach dem Zusetzen des Kaliumsulfats oder des Kaliumfluorids mindestens 10 Minuten Luft eingeblasen werden, um die Reaktion zum Abschluss zu bringen. Durch die gezielte Neutralisation wird zudem der Anteil der zu verwerfenden Altsäure stark reduziert. Üblicherweise werden ca. 50 % der eingesetzten Flußsäure im Absorptionswasser der Absorptionsanlage als Hexafluorokieselsäure absorbiert. Mit KF kann die Hexafluorokieselsäure von der Flußsäure abgetrennt werden. Das Umwälzwasser enthält ca. 15-20 % Hexafluorokieselsäure und ca. 3-6 % HF. Wenn nur 85-90 % der Hexafluorokieselsäure neutralisiert werden, und kein lösliches KF vorhanden ist, kann die Lösung wieder zur Absorption des Siliciumtetrafluorids verwendet werden. Dadurch entfällt die schwierige Neutralisation des Absorptionswassers mit Kalkmilch und der teuren Entsorgung des abgepressten Kalkkuchens auf einer Sonderdeponie wegen des hohen Fluoridanteils.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die Entfernung von Hexafluorokieselsäure durch Einblasen der Luft, insbesondere gefilterter Luft, beschleunigt werden. Durch das Einblasen von Luft wird durch lokal erzeugten Unterdruck Hexafluorokieselsäure in Siliciumtetrafluorid und Flußsäure zersetzt und mit der Abluft abgeführt. Dies kann sowohl während als auch nach dem Poliervorgang erfolgen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren den zusätzlichen Schritt einer Oxalsäurezugabe enthalten. Dies bietet sich insbesondere bei Gläsern an, die Zink oder Magnesium enthalten. In moderneren Glaskompositionen werden zur verbesser-

serten Glasschmelze unterschiedliche Mengen Zink und zur Reduktion der Bleiimmission Magnesium zugesetzt. Zinkoxid bildet während des Poliervorgangs gut lösliche Siliciumfluoride und Magnesium wird als unlösliches MgF_2 ausgefällt. Somit nimmt mit der Anreicherung des Zinks in gleichem Maße der Hexafluorosilicat-Gehalt zu. Daher erfordert ein ansteigender Anteil von gelöstem Zinkhexafluorosilicat höhere Konzentrationen von Flußsäure für den Polierprozess. Das heißt, es sind wesentlich höhere Flusssäurekonzentrationen sowohl im Polier- als auch Schwefelsäurewaschbad erforderlich. Die Folge ist ein um etwa 20-30 % höherer Verbrauch an Flußsäure und eine Verlängerung der Polierzeit um bis zu 50 %. Somit musste in den meisten Fällen auf die positiven Vorteile beim Schmelzprozess wieder verzichtet werden.

Zink-Ionen und die entsprechenden Hexafluorosilicat-Ionen werden durch gezielte Zugabe von Kaliumoxalat gemeinsam gefällt und somit entfernt.



Sollte Kaliumoxalat nicht verfügbar sein, können die Zinkionen mit Oxalsäure und die Hexafluorokieselsäure mit KF ersatzweise auch einzeln gefällt werden, wobei die Zugabe von Oxalsäure nur zur Fällung der Zinkionen vorgenommen wird. Ein Überschuss an Oxalsäure sollte dabei aufgrund der daraus resultierenden unerwünschten bekannten Steuerungsfunktion für Fluorid- und Sulfationen vermieden werden. Die Ermittlung der bevorzugt verwendbaren Oxalsäure-Mengen kann im Vorversuch durch Zugabe zum Polierbad bis zur Fällungsgrenze ermittelt werden. Bevorzugt werden 0,05 bis 1 g Oxalsäure pro Liter Polierbad/Charge bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern zum Polierbad zugegeben. Auch Kaliumoxalat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) kann zugefügt werden.

Dadurch können erstmals Gläser mit beliebig hohem Zink- oder Magnesiumgehalt ohne Schwierigkeiten säurepoliert werden. Dadurch werden wesentlich Vorteile beim Schmelzprozess und bei der Nacharbeitung ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu werden.

Beispiel 1: Fällung / Neutralisation von H_2SiF_6 mit Kaliumfluorid bzw. Kaliumsulfat

Ein Kelchglas wiegt im Durchschnitt zwischen 300 und 400 g. Der Glasabtrag beträgt beim Poliervorgang im Durchschnitt zwischen 5 und 6 %. Der Glasabtrag liegt also bei
5 300 g schweren Gläsern zwischen 15 bis 18 g/Glas und bei 400 g schweren Gläsern bei 20 bis 25 g/Glas. Bei einer durchschnittlichen Beladung von ca. 200 Gläsern pro Charge werden also zwischen 3000 und 4800 g Glas pro Charge von 200 Gläsern abgetragen. Der Anteil an SiO_2 liegt bei Bleigläsern normalerweise zwischen 50 und 55 %. Das heißt, dass pro Charge ca. 1500 bis 2640 g SiO_2 abgetragen werden. Für die Auflösung
10 von 1500 g des abgetragenen SiO_2 werden 3000 g HF und für 2640 g des abgetragenen SiO_2 werden 5280 g HF benötigt, was einem Säureverbrauch von ca. 3.5 l bis 7 l HF (75 %) entspricht. Das heißt auch, dass im Polier- und Waschbad zusammen zwischen 3600 und 5900 g H_2SiF_6 pro Charge zunächst einmal entstehen. Da das Glas in
15 Durchschnitt 12 % Alkalien, entweder in Form von 12 % Kaliumoxid oder in Form eines Gemisches von 7 bis 8 % Kalium und 4 bis 5 % Natrium enthält, werden entsprechende Kalium- oder Natriumanteile frei, die einen Teil der freiwerdenden Hexafluorokieselsäure fällen. Das heißt, wenn bei einer durchschnittlichen Beladung von ca. 200 Gläsern pro Charge also zwischen 3000 und 4800 g Glas abgetragen wird, werden somit auch 360 bis 570 g K_2O mit abgetragen, die zur Fällung von H_2SiF_6 führen. Das bei der
20 Polierreaktion freiwerdende Kalium fällt z. B. 550 bis 870 g der in den Bädern gelösten H_2SiF_6 .

Es entstehen z. B. bei einer Charge von ca. 200 Gläsern bei einem Glasabtrag von 5 bis 6% ca. 3050 g bis 5030 g H_2SiF_6 im Polierbad und Waschbad zusammen, die durch Kaliumfluorid oder Kaliumsulfat gefällt werden können, um wieder ein ursprüngliches Polier- bzw. Schwefelsäurewaschbad zu erhalten. Zur Fällung von 3050 g bzw. 5030 g
25 H_2SiF_6 mit K_2SO_4 benötigt man 3685 g bzw. 6078 g K_2SO_4 , wobei 2075 g bzw. 3432 g H_2SO_4 frei werden. Zur Fällung von 3050 g bzw. 5030 g H_2SiF_6 mit KF benötigt man 2457 g bzw. 4052 g KF, wobei 847 g HF bzw. 1400 g HF frei werden, was der Zugabe
30 von etwa 1 bis 2 Litern 70-%iger Flußsäure entspricht.

Bei der Fällung mit Kaliumfluorid reduziert sich folglich der Flußsäureverbrauch um 1 bis 2 Liter Flußsäure.

Da ca. 50 % des Siliciumtetrafluorids durch Abdampfung in die Absorptionsanlagen für die Abluft entweicht, werden für die Neutralisation der Hexafluorokieselsäure ca. 1,2 bis 2 kg KF benötigt.

5

Beispiel 2: Fällung / Neutralisation von H_2SiF_6 mit Aluminiumsulfat

Die Fällung der H_2SiF_6 kann auch mit $Al_2(SO_4)_3$ erfolgen. Da die Löslichkeit von Al_2SiF_6 wesentlich geringer ist als die von K_2SiF_6 , wäre die Fällung mit $Al_2(SiF_6)_3$ vorzuziehen. Da aber die Löslichkeit von AlF_3 im Vergleich zu KF sehr gering ist, muss bei der Fällung mit $Al_2(SO_4)_3$ der Anteil der H_2SiF_6 vor der Fällung genau bestimmt werden, um nicht die freie und zur Politur benötigte HF mitzufällen. Die Fällung der H_2SiF_6 mit KF ist zwar nicht so effektiv, aber hinsichtlich der Mitfällung des Fluorids problemlos.

15

Beispiel 3: Fällung von Zink mit Oxalsäure

Der Anteil von Zinkoxid beträgt zur Zeit 1,0 bis 2,5 % bei den bekannten Glaskompositionen. Der Glasabtrag beträgt beim Poliervorgang im Durchschnitt zwischen 5 und 6 %. Der Glasabtrag liegt also bei 300 g schweren Gläsern zwischen 15 und 18 g/Glas und bei 400 g schweren Gläsern bei 20 bis 25 g/Glas. Bei einer durchschnittlichen Beladung von ca. 200 Gläsern pro Charge werden also zwischen 3000 und 4800 g Glas pro Charge von 200 Gläsern abgetragen. Der Anteil an ZnO liegt bei Bleigläsern normalerweise zwischen 1,0 und 2,5 %. Das heißt, dass pro Charge ca. 30 bis 120 g ZnO abgetragen werden. Für die Fällung von 45 g ZnO, das in der Poliersäure und im Schwefelsäurewaschbad als 114 g ZnSiF_6 vorliegt, werden 92 g Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) benötigt, und für die Fällung von 120 g ZnO, das als 305 g ZnSiF_6 vorliegt, werden 245 g Kaliumoxalat benötigt. Sollte Kaliumoxalat nicht verfügbar sein, so kann die Fällung von 45 g ZnO auch mit ca. 50 g Oxalsäure erfolgen (resp. mit 133 g Oxalsäure für 120 g ZnO). Der entsprechende Anteil des Siliciumfluorids kann separat mit KF gefällt werden. Für die Fällung von 45 g ZnO müssen ca. 50 g Oxalsäure und für die Fällung von

35

120 g ZnO müssen 133 g. Oxalsäure den Bädern zugesetzt werden. Da der Anteil von Zinkoxid relativ klein ist macht sich die stark anwachsende Stabilisierung des Hexafluorosilications erst nach längerem Gebrauch der Bäder bemerkbar. Bei regelmäßiger Fällung des Zinks durch Zusatz entsprechender Mengen von Oxalsäure bleiben die H_2SiF_6 -Konzentrationen sowohl im Polierbad als auch im Schwefelsäurewaschbad stabil und die Poliergeschwindigkeit wird durch den Zinkanteil im Glas nicht mehr herabgesetzt. Ebenso wird durch die Zinkfällung die Anfälligkeit durch Pickelbildung auf der nicht geschliffenen Glasoberfläche vermieden. Das in die Absorptionsanlagen abdampfende SiF_4 und HF wird dort als H_2SiF_6 absorbiert und kann nach Erreichen der zulässigen Konzentration von 15 - 20 % abgepumpt werden und das H_2SiF_6 dort separat mit KF gefällt und somit von der freien HF abgetrennt werden. Die freiwerdende HF kann wiederum für die Absorption des SiF_4 eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung und Kontrolle der Hexafluorosilicat-Konzentration beim Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad, dadurch gekennzeichnet, dass während und/oder nach dem Poliergang dem Polierbad und/oder dem Schwefelsäurewaschbad Kaliumfluorid, Kaliumsulfat, Natriumfluorid, Natriumsulfat und/oder Aluminiumsulfat in solchen Mengen zugesetzt wird, dass ein Abfall der Fluoridionen-Konzentration unter den optimalen Arbeitsbereich vermieden wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Polierbad und/oder im Schwefelsäurewaschbad bei der Zugabe von Kaliumsulfat, Natriumsulfat oder Aluminiumsulfat die vorhandenen Zinkionen als Zinksulfat zum größten Teil mitgefällt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polierbad mit Kaliumfluorid bzw. K_2SO_4 , Na_2SO_4 oder NaF versetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schwefelsäurewaschbad mit Kaliumsulfat und/oder Aluminiumsulfat versetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Poliergang die Zugabe von dem Metallfluorid und/oder dem Metallsulfat in einem Arbeitsbehälter, Absetzbehälter oder Vorratsbehälter vorgenommen wird.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Luft, bevorzugt gefilterte Luft, in das Polierbad und/oder das Schwefelsäurewaschbad eingeblasen wird.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Oxalsäure und/oder Kaliumoxalat zu dem Polierbad zugegeben wird, bevorzugt 0,05 bis 1 g pro Liter Polierbad/Charge bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polierbad oder dem Schwefelsäurewaschbad 2 bis 10 g, bevorzugt 2,5 bis 4,5 g des Metallfluorids oder 3 bis 15 g, bevorzugt 5 bis 8 g des Metallsulfats pro Liter Polierbad oder Schwefelsäurewaschbad bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern zusetzt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Liter Polierbad 2 bis 10 g des Metallfluorids oder 3 bis 15 g des Metallsulfats einem 45 bis 65 Gew.-% Schwefelsäure und 0,8 bis 3,6 Gew.-% Flußsäure enthaltenden Polierbad zusetzt, bevorzugt 2 bis 5 g des Metallfluorids oder 5 bis 8 g des Metallsulfats, besonders bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Kaliumfluorid.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 560 281 A (NELSON CECIL R) 2 February 1971 (1971-02-02) column 1, line 55 -column 2, line 68	1-5,8,9
Y	column 3, line 42 - line 47	7
X	DE 31 20 711 A (SAELZLE ERICH) 9 December 1982 (1982-12-09) page 4, paragraph 1; claims	1-3,5,8, 9
Y		7
Y	EP 0 106 301 A (SAELZLE ERICH) 25 April 1984 (1984-04-25) cited in the application claims	7
A		1-6,8,9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2003

Date of mailing of the international search report

16/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 03/06487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3560281	A	02-02-1971	NONE
DE 3120711	A	09-12-1982	DE 2949383 B1 11-12-1980
			DE 3120711 A1 09-12-1982
			AT 6766 T 15-04-1984
			BG 39975 A3 15-09-1986
			CA 1151514 A1 09-08-1983
			CS 221940 B2 29-04-1983
			DD 155058 A5 12-05-1982
			DE 3120806 A1 09-12-1982
			EP 0030361 A1 17-06-1981
			IE 50486 B1 30-04-1986
			JP 1260756 C 25-04-1985
			JP 56092137 A 25-07-1981
			JP 59039380 B 22-09-1984
			PL 228290 A1 21-08-1981
			US 4332649 A 01-06-1982
EP 0106301	A	25-04-1984	AT 24702 T 15-01-1987
			CS 250235 B2 16-04-1987
			DD 212725 A5 22-08-1984
			DE 3368915 D1 12-02-1987
			EP 0106301 A1 25-04-1984
			ES 8500612 A1 16-01-1985
			IE 56029 B1 27-03-1991
			JP 1420698 C 14-01-1988
			JP 59092945 A 29-05-1984
			JP 62025619 B 04-06-1987
			PT 77479 A ,B 01-11-1983
			US 4555304 A 26-11-1985

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C15/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 560 281 A (NELSON CECIL R) 2. Februar 1971 (1971-02-02) Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 68	1-5, 8, 9
Y	Spalte 3, Zeile 42 - Zeile 47	7
X	DE 31 20 711 A (SAELZLE ERICH) 9. Dezember 1982 (1982-12-09) Seite 4, Absatz 1; Ansprüche	1-3, 5, 8, 9
Y		7
Y	EP 0 106 301 A (SAELZLE ERICH) 25. April 1984 (1984-04-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	7
A		1-6, 8, 9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3560281	A	02-02-1971	KEINE
DE 3120711	A	09-12-1982	DE 2949383 B1 11-12-1980
			DE 3120711 A1 09-12-1982
			AT 6766 T 15-04-1984
			BG 39975 A3 15-09-1986
			CA 1151514 A1 09-08-1983
			CS 221940 B2 29-04-1983
			DD 155058 A5 12-05-1982
			DE 3120806 A1 09-12-1982
			EP 0030361 A1 17-06-1981
			IE 50486 B1 30-04-1986
			JP 1260756 C 25-04-1985
			JP 56092137 A 25-07-1981
			JP 59039380 B 22-09-1984
			PL 228290 A1 21-08-1981
			US 4332649 A 01-06-1982
EP 0106301	A	25-04-1984	AT 24702 T 15-01-1987
			CS 250235 B2 16-04-1987
			DD 212725 A5 22-08-1984
			DE 3368915 D1 12-02-1987
			EP 0106301 A1 25-04-1984
			ES 8500612 A1 16-01-1985
			IE 56029 B1 27-03-1991
			JP 1420698 C 14-01-1988
			JP 59092945 A 29-05-1984
			JP 62025619 B 04-06-1987
			PT 77479 A ,B 01-11-1983
			US 4555304 A 26-11-1985